

大气环境中VOCs在线监测仪器校准方法研究

周泽义^{1*}, 周云畅²

¹中国计量科学研究院, 环境计量中心, 气体分析室, 北京

²北京规划与自然资源委员会, 科技处, 数据中心, 北京

收稿日期: 2026年6月9日; 录用日期: 2026年7月12日; 发布日期: 2026年9月17日

摘要

通过新一代VOCs渗透管动态配气技术与空气基体标准添加方法的结合, 建立了大气环境VOCs监测仪器在线校准方法, 实现了环境空气中苯, 乙苯, 十一烷等挥发性有机物在线监测仪器的实时、基体添加法校准, 校准不确定度小于5.1% ($k=2$)。避免了传统样品富集环节带来的较大不稳定性以及测量不确定度, 大大提高了校准水平和测量精度。在此基础上, 制订了《大气挥发性有机物在线监测仪校准规范》(JJF 2257-2025), 为我国挥发性有机物大气在线监测仪器的校准提供了计量溯源技术支撑。

关键词

在线校准, 基体添加校准方法, 环境空气监测, VOCs分析仪

Development of Calibration Device for On-Line Environmental Atmospheric VOCs Analyzers

Zeyi Zhou^{1*}, Yunchang Zhou²

¹Gas Analysis Lab, Centre of Environmental Metrology, National Institute of Metrology, Beijing

²Data Centre, Department of Technique, Beijing Municipal Commission of Planning and Natural Resources, Beijing

Received: June 9, 2026; accepted: July 12, 2026; published: September 17, 2026

Abstract

By combining the new generation VOCs dynamic gas distribution technology of permeation tubes with the standard addition method of air matrix, an online calibration method for atmospheric

*通讯作者。

文章引用: 周泽义, 周云畅. 大气环境中 VOCs 在线监测仪器校准方法研究[J]. 仪器与设备, 2026, 14(3): 437-445.
DOI: 10.12677/iae.2026.143048

VOCs monitoring instruments has been established, achieving real-time and matrix addition calibration of volatile organic compounds such as benzene, ethylbenzene, and undecane in ambient air. The calibration uncertainty is less than 5.1% ($k = 2$). Avoiding the significant instability and measurement uncertainty caused by the traditional sample enrichment process, greatly improving the calibration level and measurement accuracy. On this basis, the *Calibration Specification for Atmospheric Volatile Organic Compounds Online Monitoring Instruments* (JJF 2257-2025) was formulated and promulgated, providing metrological support for the calibration of volatile organic compound atmospheric online monitoring instruments in China.

Keywords

On-Line Calibration, Admixing Air Matrix Calibration Method, Environmental Air Monitoring, VOCs Analyzers

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

环境背景挥发性有机物 VOCs 污染的防治是建立在有效监测数据基础之上的[1]。大气环境质量自动监测网络的构建为环境质量数据的实时发布、空气污染预警等提供了有力的技术支撑,但也存在监测数据分散性大,可比性差,不确定度高等亟待解决的问题。同时,大气本底 VOCs 观测对传统的仪器校准方式提出了新的挑战:1、仪器测量检测限(灵敏度)达不到,因此只能通过样品富集的方法达到仪器检测限;样品富集的方法虽然可以提高检测限,但重复性较差,可比性差,干扰因素多,测量结果不确定度大,一般大于 50% ($k = 2$)。2、环境监测仪器校准是离线的,仪器校准曲线是通过标准气体标定得到的,而标准气体的基体目前只能是氮气,这与被测实际样品空气本底存在较大差异,特别是本底湿度、颗粒度等干扰因素。这种理想状态下的校准曲线导致测量实际样品时产生较大的误差。3、痕量浓度的挥发性有机物气体的标准物质在钢瓶中难以维持长时间稳定,标准气体使用周期短[2]-[6]。

本研究开发新一代长寿命稳定渗透管标准气体动态配气技术及空气基体标准添加方法[7]-[9],结合环境 VOCs 采样方法,实现了环境 VOCs 实时监测系统的在线动态校准,提高了监测数据的可比性、有效性和准确性,使目前监测数据不确定度 $> 50\%$ ($k = 2$)降低至不大于 5.1% ($k = 2$)。同时,制定了《大气挥发性有机物在线监测仪校准规范》(JJF 2257-2025)[10],以确保各级、各部门监测数据的准确、量值统一和可溯源性。

2. 标准添加方法

如图 1 所示,在被测空气样品中添加标准量的微量气体组分(苯、乙苯和十一烷等),以不同添加量 X_{ij} 为横坐标,以对应的仪器响应值 Y_{ij} 为纵坐标进行线性拟合,得到线性方程 $Y = aX + b$,用外推法求出被测空气样品中的苯、乙苯和十一烷等含量,即当 $X_0 = 0$, $Y_0 = b$ [8] [11] [12]。

3. 新一代 VOCs 系列渗透管研制

根据气体渗透原理和所研究的 VOCs 系列试剂在常温下为液固态的特点[2] [7],研制了一种新型 VOC 标准渗透源,设计渗透管如图 2 所示:将液态 VOC 装入聚四氟乙烯或不锈钢瓶中,瓶口安装由纳米惰性

粉末材料超纯硅和聚四氟乙烯在(40~60)个大气压下压制合成的多孔 VOC 渗透阻隔膜(图 2), 可以通过调节纳米惰性粉末材料配比来控制 VOC 的渗透率大小, 本研制的多孔阻隔膜理论上可以研制所有 VOCs 渗透管, 目前已研制 50 多种痕量动态配气用 VOCs 渗透管。图 3 阻隔膜扫描电镜图。当温度、压力一定时, VOC 饱和蒸汽的浓度为定值, 此时 VOC 蒸汽稳定透过阻隔膜渗透到外部环境, 再被一定流量的载气带走, 从而获得 VOCs 标准气体, 该方法准确度高、使用周期长(适当增加装液量可使用 3 年以上, 图 4 为苯渗透率随时间稳定性实验结果, 42 个月变化率小于 3%)、价格低、操作简单。图 5 为渗透管实物图。

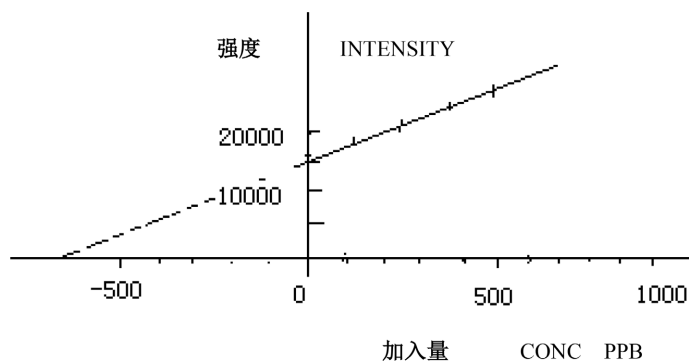


Figure 1. Quantitative graphical representation of standard addition method
图 1. 标准添加法定量图解

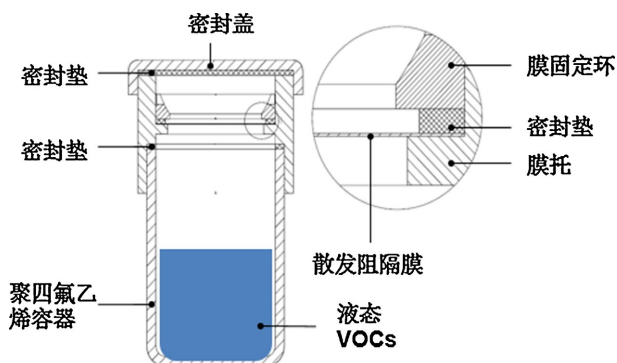


Figure 2. Schematic diagram of liquid membrane permeation device structure
图 2. 液-膜渗透装置结构示意图

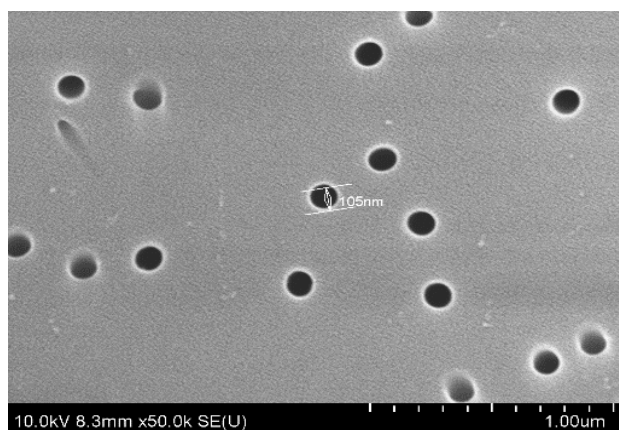


Figure 3. Scanning electron microscopy image of porous barrier film
图 3. 多孔阻隔膜扫描电镜图

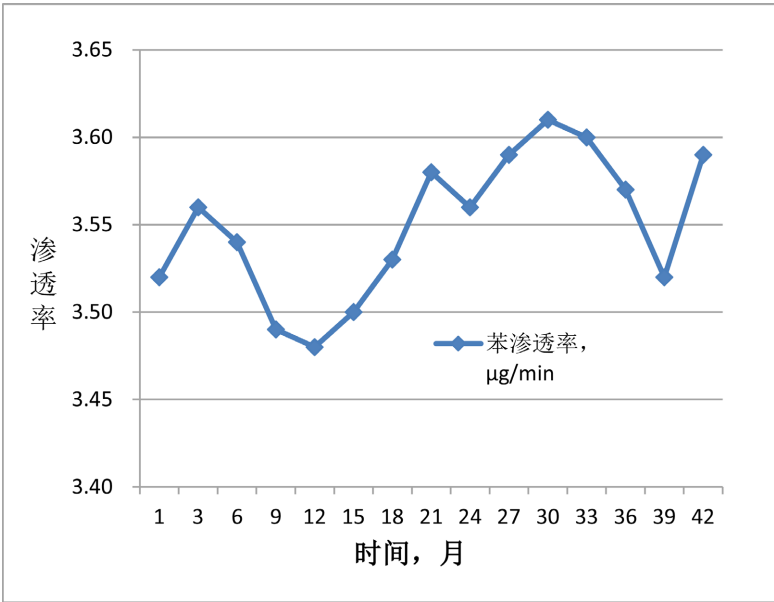


Figure 4. VOCs permeation tube permeability stability experiment
图 4. VOCs 渗透管渗透率稳定性实验

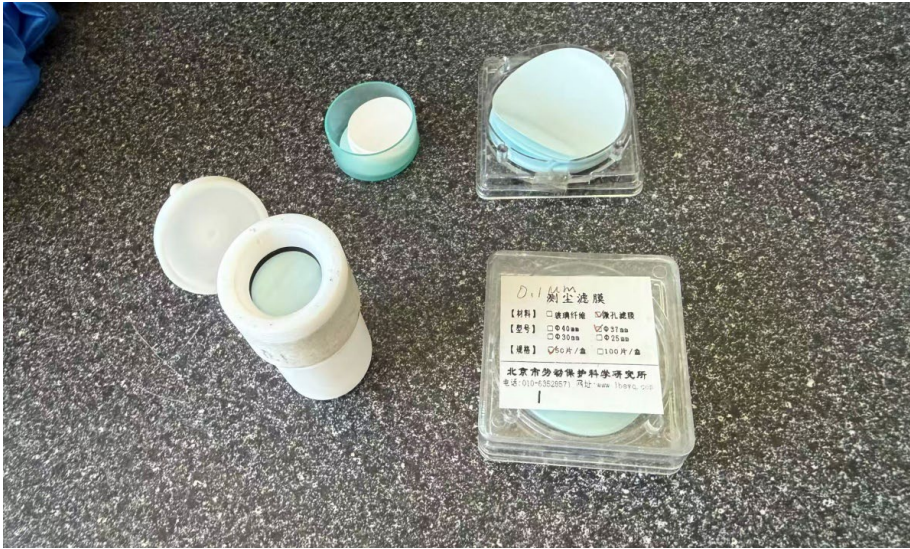


Figure 5. Physical porous barrier membrane VOCs permeation tube
图 5. 多孔阻隔膜 VOCs 渗透管实物图

4. 大气环境 VOCs 监测仪器在线校准方法研究

4.1. 校准装置设计

图 6 为动态配气在线校准装置一般校准工作流程示意图。

大气采样器采样后通过质量流量控制器(1)后分为两路, 一路直接进入气体混合器(2) (稀释气 F_i), 另一路为渗透管载带气由浮子流量计(3)控制流量为 F_0 , 设定为: $F_0 = 400 \text{ ml/min}$; 通过稀释气流量 F_i 的改变来得到测量工况范围的不同浓度标准气体(对应 10%、30%、50%、80% 工况量程)。通过电磁阀(4)切换进入测量状态: 通过渗透管动态配气系统(5)得到不同浓度的基体添加标准气体, 对应的标准添加量为(R_i ,

ng/min)。同时, 分别由 GC-MS (或 GC-FID、GC-FID-MS) (6)测定, 得到相应定量离子峰面积的均值 A_{ij} (连续六次进样离子峰面积的均值)。

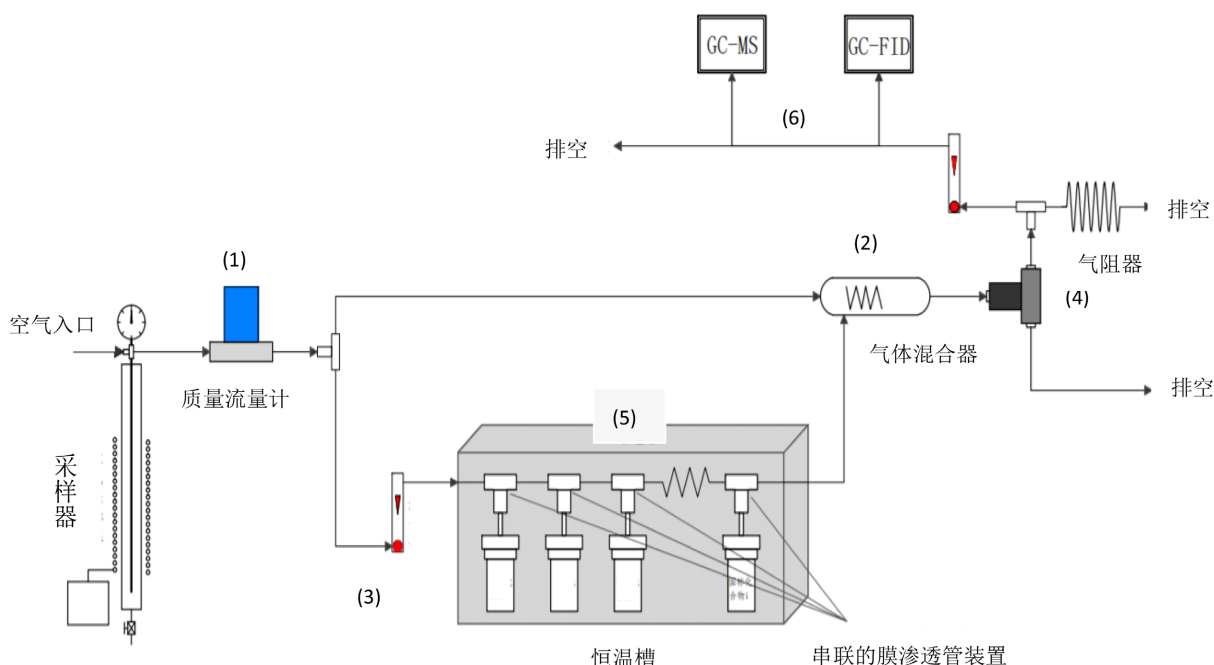


Figure 6. Schematic diagram of dynamic valve online calibration process

图 6. 动态配气在线校准流程示意图

4.2. 实验数据处理实例

按《大气挥发性有机物在线监测仪校准规范》(JJF 2257-2025)进行校准实验[10], 得到表 1 实验数据 (以渗透管动态配气标准添加量为例计算得到)。

表 1 中, 对于由渗透管发生添加稀释得到的标准气体, 标准添加量 R_i (ng/min)可直接由渗透管渗透率通过稀释气和 GC-MS (或 GC-FID、GC-FID-MS)进样量比例计算得到公式(1):

$$R_i = \frac{F_d}{F_i + F_0} \times S_i \times 1000 \quad (1)$$

Table 1. Calibration experiment data, temperature T_i : 30.5K; pressure P_i : 101.89 kPa

表 1. 校准实验数据, 温度 T_i : 30.5K; 压力 P_i : 101.89 kPa

序号	标准添加量 R_i , ng/min				仪器定量离子峰面积的均值 A_{ij}			
	化合物 1	化合物 2		化合物 Y	化合物 1	化合物 2		化合物 Y
1	0.295	0.455		0.620	299.1	224.3		399.1
2	0.885	1.365		1.860	833.3	618.9		1164.2
3	1.475	2.275		3.100	1465.5	1051.5		1921.4
4	2.360	3.640		4.960	2278.8	1678.4		3104.6

注: 表 1 中, 目标化合物 1 为苯, 渗透管渗透率 $S_1 = 0.59 \mu\text{g}/\text{min}$; 目标化合物 2 为乙苯, 渗透管渗透率 $S_2 = 0.91 \mu\text{g}/\text{min}$; 目标化合物 Y 为十一烷, 渗透管渗透率 $S_Y = 1.24 \mu\text{g}/\text{min}$ 。 $F_i + F_0$ 对应流量为 4000 ml/min; 1333 ml/min; 800 ml/min; 500 ml/min。

式中,

F_i 为动态配气稀释气体的流量, ml/min;
 F_0 为动态配气载带气体的流量, 设 $F_0 = 400$ ml/min;
 F_d 为 GC-MS (或 GC-FID) 进样量, 定量环体积 (设 $F_d = 2$ ml/min), ml;
 S_i 为目标化合物 i 的渗透率, $\mu\text{g}/\text{min}$ 。

以标准添加量 $R_i(\text{ng}/\text{min})$ 对仪器定量离子峰面积的均值 A_{ij} 做线性拟合, 由拟合方程 $A_i = aR_i + b$ 在 y 坐标轴上的截距 b 得到大气样品中目标化合物 i 的定量离子峰面积均值 (A_{i0})。拟合计算结果: $A_{10} = 6.69$; $A_{20} = 6.73$; $A_{Y0} = 5.94$; 将上述拟合截距 (A_{i0}) 带入下面仪器校准曲线即可得到大气背景 VOCs 组分测量值。

以标准添加量 ($R_i, \text{ng}/\text{min}$) 动态配气后的标准气体浓度 ($X_i, \text{nmol}/\text{mol}$) 对仪器定量离子峰面积均值 Y_i ($Y_i = A_{ij} - A_{i0}$) 按最小二乘法进行线性拟合, 得到仪器的校准曲线线性方程: $Y_i = aX_i + b$ 。 a 为斜率, b 为截距。

标准添加量动态配气后的标准气体浓度 X_i 计算公式如下:

$$X_i = \frac{S_i}{M_i} \times \frac{P_i(F_i + F_0)}{8.3145T_i} \times 1000 \tag{2}$$

式中:

P_i 为环境压力, kPa;
 T_i 为环境温度, K;
 F_i 为动态配气稀释气体的流量, L/min;
 F_0 为动态配气载带气体的流量: 0.4 ml/min;
 S_i 为目标化合物 i 的渗透率, $\mu\text{g}/\text{min}$;
 M_i 为目标化合物 i 的摩尔质量, g/mol;
8.3145, 摩尔气体常量, L·kPa/(mol·K)

由公式(2)计算的标准添加量动态配气标准气体浓度 ($X_i, \text{nmol}/\text{mol}$) 和对应的仪器定量离子峰面积均值 ($Y_i, Y_i = A_{ij} - A_{i0}$) 列入表 2 中。

Table 2. Standard addition amount, dynamic gas distribution, standard gas concentration, and corresponding quantitative ion peak area

表 2. 标准添加量动态配气标准气体浓度及其相应定量离子峰面积

序号	标准气体浓度($X_i, \text{nmol}/\text{mol}$)				定量离子峰面积均值($Y_i, Y_i = A_{ij} - A_{i0}$)			
	目标化合物 1	目标化合物 2		目标化合物 Y	目标化合物 1	目标化合物 2		目标化合物 i
1	46.3	52.5		48.4	282.4	217.6		393.2
2	139.0	157.7		145.3	826.6	612.2		1158.3
3	231.5	262.7		242.1	1458.8	1044.8		1915.5
4	370.4	420.4		387.3	2292.1	1671.7		3098.7

拟合结果如下:
目标化合物 1 苯校准曲线方程: $Y = 6.2487X - 14.765$; $R^2 = 0.9993$;
目标化合物 2 乙苯校准曲线方程: $Y = 3.9693X + 0.1218$; $R^2 = 0.9998$;
目标化合物 Y 十一烷校准曲线方程: $Y = 7.9774X - 0.1289$; $R^2 = 0.9999$ 。

5. 环境空气 VOCs 监测仪器在线校准装置校准不确定度评定

5.1. 环境条件

(1) 环境温度: (20~30)℃; (2) 相对湿度: ≤85%; (3) 大气压: (80~106) kPa; (4) 供电电压: AC (220 ± 22) V, (50 ± 1) Hz。

测量标准: 能够稳定发生浓度约为仪器工况测量范围 10%、30%、50%和 80%的标准气体。该标准气体可以由渗透管添加稀释发生, 稀释后的标准气体相对扩展不确定度不大于 5%, $k=2$ 。环境空气 VOCs 监测仪器在线校准装置由国家标准物质进行标定溯源。

被校仪器: 大气挥发性有机物在线监测气体分析仪。

测量方法: 将动态配气在线校准装置联入监测系统。仪器通电预热, 保持正常工作状态。通过添加法, 通入浓度约为工况测量范围 50%的标准气体, 待仪器读数稳定后, 以 6 次进样定量离子分面积算术平均值 A_{ij} 为仪器示值, 仪器示值 A_{ij} 与通过校准曲线方程计算得到的定量离子峰面积 Y_{ij} 的相对偏差, 为该分析仪的示值误差。

5.2. 校准结果示值误差不确定度评定的测量数学模型

测量数学模型为:

$$\Delta C_i = \frac{A_{ij} - Y_{ij}}{Y_{ij}} \times 100\% \quad (3)$$

式中,

i 为目标化合物 i ;

j 对应工况量程的不同浓度, 这里为 50%工况量程。

ΔC_i 仪器示值误差, %;

A_{ij} 仪器示值定量离子峰面积的均值;

Y_{ij} 校准曲线方程计算得到的定量离子峰面积。

由测量模型公式(3), 考虑到 A_{ij} 和 Y_{ij} 两个不确定度分量相关性不大, 可导出示值误差相对标准不确定度计算公式为:

$$u_{\text{crel}}^2(\Delta C_i) = u_{\text{xrel}}^2(Y_{ij}) + u_{\text{yrel}}^2(A_{ij}) \quad (4)$$

$u_{\text{crel}}(\Delta C_i)$ 为误差相对标准不确定度;

$u_{\text{xrel}}(Y_{ij})$ 为校准曲线方程计算得到的定量离子峰面积 Y_{ij} 相对标准不确定度;

$u_{\text{yrel}}(A_{ij})$ 为仪器示值变动性(随机误差)相对标准不确定度。

5.3. 测量不确定度来源

1、测量标准(校准曲线计算值)引入的不确定度。

2、测量重复性引入的不确定度。人员操作、环境条件的影响和被校仪器的变动性影响体现在测量重复性中。

5.4. 各输入量的标准不确定度评定

5.4.1. 测量标准(校准曲线的计算值)引入的相对标准不确定度 u_{xrel}

根据校准规范, 稀释后的标准气体相对不确定度不大于 5% ($k=2$), 则相对标准不确定度可设为:

$u_{xrel} = 2.5\%$ 。

5.4.2. 测量重复性引入的相对标准不确定度 u_{yrel}

选择日本岛津 GC-MS 分析仪, 通入稀释后的气体标准物质(以 50%工况测量范围为例), 在同一条件下重复测量 6 次, 得到定量离子峰面积测量数据, 计算出各点的实验标准偏差, 以苯、乙苯和十一烷为例, 实验结果如表 3 所示。

Table 3. Standard deviation of repeatability measurement values
表 3. 各点重复性测得值的标准偏差

标准气体浓度值 x_s $\mu\text{mol/mol}$		仪器示值						平均值 $\bar{A}$	s_r %
		A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6		
苯	0.232	1447.2	1459.1	1449.9	1457.4	1460.5	1478.9	1458.8	0.76
乙苯	0.263	1049.2	1058.5	1036.3	1040.1	1036.8	1047.8	1044.8	0.83
十一烷	0.242	1907.9	1918.7	1909.5	1927.4	1914.9	1914.7	1915.5	0.37

用平均值的相对标准偏差表示仪器测量重复性引入的相对标准不确定度。

由表 1 可计算仪器示值测量重复性引入的相对标准不确定度为:

$u_{\text{苯}yrel} = 0.76\%/\sqrt{6} = 0.4\%$; $u_{\text{乙苯}yrel} = 0.83\%/\sqrt{6} = 0.4\%$; $u_{\text{十一烷}yrel} = 0.37\%/\sqrt{6} = 0.2\%$ 。

5.5. 合成标准不确定度

相对标准不确定度按公式(5)计算得到:

$$U_{crel} = k \times u_{crel} = 2 \times u_{crel} \tag{5}$$

各相对标准不确定度评定结果列于表 4 中:

Table 4. Uncertainty assessment and synthesis results
表 4. 不确定度评定及合成结果

示值误差	标准气体(X_i)引入的相对标准 不确定, u_{xrel}	合成相对标准不确定度, u_{crel}	合成相对标准不确定度, u_{crel}
$\Delta C_{\text{苯}}$	2.5%	0.4%	2.54%
$\Delta C_{\text{乙苯}}$	2.5%	0.4%	2.54%
$\Delta C_{\text{十一烷}}$	2.5%	0.2%	2.51%

5.6. 扩展不确定度

扩展不确定度按下式计算:

$$U_{crel} = k \times u_{crel} = 2 \times u_{crel}$$

50%工况测量量程校准点示值误差相对扩展不确定度, 直接取包含因子 $k = 2$, 其对应的置信概率约为 95%:

$$U_{crel}(\Delta C_{\text{苯}}) = 5.1\% \quad (k = 2)$$

$$U_{\text{crel}}(\Delta C_{\text{乙苯}}) = 5.1\% \quad (k = 2)$$

$$U_{\text{crel}}(\Delta C_{\text{十一烷}}) = 5.1\% \quad (k = 2)$$

6. 结语

在本研究工作中, 将空气样品的采集、标准气体混合物的制备、分析仪传感器的测量性能和标准添加方法巧妙地结合在一起, 使分析仪传感器在测量时能够基于基体标准气体混合物进行实时校准, 在校准中进行测量, 在测量中进行校准, “校测合一”。通过将已知量的监测气体添加到被测空气样品中, 实现基体标准气体混合物的校准模式, 分析结果仅与添加量和仪器读数有关, 例如仅对仪器读数(定量离子峰面积均值)与标准添加量(μg)进行线性拟合, 就可获得空气中被测成分的定量离子峰面积均值(拟合曲线截距 A_{i0}), 再通过校准曲线就可以计算被测组分浓度。另外, 空气样品的测量与校准混合气体的基体完全一致, 减少了不确定度的来源(如空气中湿度、氧气、二氧化碳、臭氧、颗粒物等对校准结果产生的不确定度), 大大降低了校准不确定度, 提高了校准效率和测量精度。

基金项目

国家市场监督管理总局质量技术基础能力建设专项基金: 环境中 VOCs 在线监测仪器校准能力建设, ANL2403。

参考文献

- [1] 生态环境部. HJ 818-2018 环境空气气态污染物 (SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 CO) 连续自动监测系统运行和质控技术规范[S]. 北京: 中国环境出版社, 2018.
- [2] 环境保护部办公厅关于印发 2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案的通知[EB/OL]. <https://www.waizi.org.cn/doc/29558.html>, 2018-01-14.
- [3] 生态环境部. HJ 759-2023 环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[S/OL]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/202303/t20230314_1019446.shtml, 2023-02-09.
- [4] 环境保护部. HJ 683-2014 空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [5] 刘英男. 环境空气自动监测系统运行中的质量管理[J]. 资源节约与环保, 2014, 11(2): 97-98.
- [6] 周晓惠. 浅析环境监测质量保证方法[J]. 环境研究与监测, 2010(3): 45-46.
- [7] International Organization for Standardization (2008) Gas Analysis—Preparation of Calibration Gas Mixtures Using Dynamic Volumetric Methods—Part 10: Permeation Method: ISO 6145-10-2008. ISO, 1-30.
- [8] Bader, M. (1980) A Systematic Approach to Standard Addition Methods in Instrumental Analysis. *Journal of Chemical Education*, **57**, 703-706. <https://doi.org/10.1021/ed057p703>
- [9] Hafkenscheid, T. (2001) Uncertainty in Dynamic Generation of Gas Mixtures (Report No. S-CH00-09). NMi Van Swinden Laboratorium (NMi VSL).
- [10] 国家市场监督管理总局. JJF 2257-2025 大气挥发性有机物在线监测仪校准规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2025.
- [11] Nelson, G.O. (1992) Gas Mixtures: Preparation and Control. Lewis Publishers, 213-217.
- [12] Lide, D.R. (1994) Handbook of Chemistry and Physics. 75th Edition, CRC Press.